

JA 0016552

JAN 1986

(54) INTEGRATED CIRCUIT DEVICE

(11) 61-16552 (A)

(43) 24.1.1986 (19) JP

(21) Appl. No. 60-134042

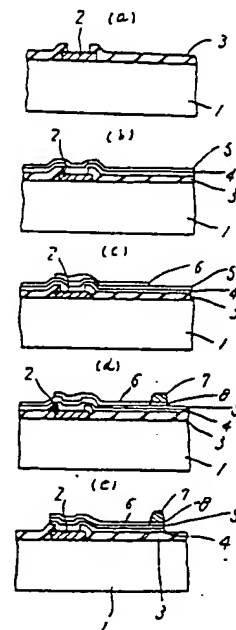
(22) 21.6.1985

(71) HITACHI SEISAKUSHO K.K. (72) KEIJI MIYAMOTO

(51) Int. Cl. H01L21/92

PURPOSE: To form a bump electrode easily at an arbitrary position on a semiconductor substrate, to which various elements are shaped, by constituting the titled integrated circuit device by the substrate, a wiring layer, an insulating film coating one main surface of the substrate except an electrode section, conductive layers of at least two layers, an uppermost layer thereof consists of a substance difficult to be wetted by solder, and a bump.

CONSTITUTION: A hole is bored to a protective film 3 on an electrode section in a wiring layer 2 formed onto a substrate 1. Plating foundation layers composed of two layers are shaped onto the whole surface on the substrate. A plating layer 6 shaped according to a pattern so as to tie a desired arbitrary bump forming position on the substrate and the upper section of the electrode section in the wiring layer 2 is shaped. A solder bump 7 connected to the plating layer 6 is formed by using a photo-resist mask. Since the plating layer shaped into an uppermost layer is not wetted by solder, the solder bump does not extend over the substrate due to wetting. Lastly, the plating foundation layers are removed selectively through etching while employing the plating layer 6 and the solder bump 7 as masks.

**Best Available Copy**

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-116552

(43)公開日 平成6年(1994)4月28日

(51)Int.Cl.⁵

C 0 9 K 11/06

H 0 5 B 33/14

識別記号

庁内整理番号

Z 9159-4H

FI

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1(全 6 頁)

(21)出願番号

特願平4-264627

(22)出願日

平成4年(1992)10月2日

(71)出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72)発明者 島沢 剛信

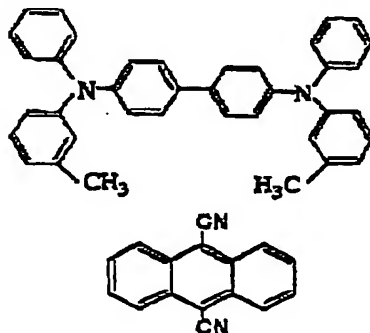
茨城県つくば市二の宮4-8-3-3-102

(54)【発明の名称】 有機電界発光素子

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 低電圧の条件下においても高輝度でかつ長期に亘り安定して発光する有機電界発光素子を提供する。

【構成】 陽極用透明電極が形成されたガラス基板の陽極用透明電極2面に、正孔輸送層、発光層、及び、陰極用金属電極をこの順に積層して成り、上記正孔輸送層が化合物(2)と化合物(3)との混合物で構成されている。



(2)

(3)

正孔輸送層3が形成されかつ正孔輸送効率を向上させることができ、10V前後という極低電圧の条件下でも高輝度でかつ長期に亘り安定して発光する有機電界発光素子が得られる。

【効果】 上記混合物の適用により、機能発現に必要な最低限の膜厚に設定してもピンホールを生ずることなく

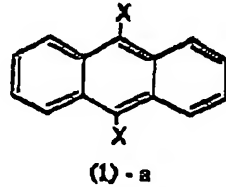
(2)

特開平6-116552

1

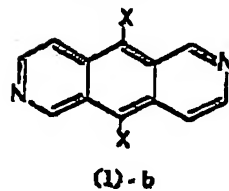
【特許請求の範囲】

【請求項1】2つの電極間に、正孔輸送層と有機色素より成る発光層とを備え、又は、正孔輸送層と電子輸送層及びこれ等に挟まれた有機色素より成る発光層とを備える有機電界発光素子において、



*

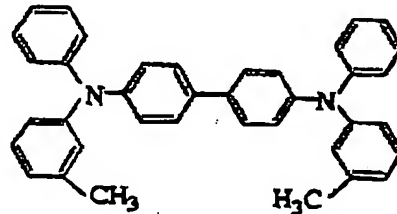
【化1】



(1)

式中のXは、Cl, Br, CNを表す。

【化2】



【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、有機色素より成る発光層を備えた有機電界発光素子に係り、特に、10V前後の極低電圧の条件下でも高輝度でかつ長期に亘り安定して発光する有機電界発光素子の改良に関するものである。

【0002】

【従来の技術】電界発光素子は従来からよく知られており、一般には2つの電極間に正孔輸送層と発光層とを備え、正孔輸送層を通じて陽極電極から供給された正孔と他方の陰極電極から供給された電子とが上記発光層と正孔輸送層の界面で再結合して一重項励起子を生成し上記発光層が発光するものである。

【0003】そして、上記電界発光素子の発光効率を高めるためには、電子や正孔等の電荷注入効率、電荷輸送効率、一重項励起子の生成確率、及び、一重項励起子の発光遷移確率等を高めることが重要であり、例えば、陰極電極から電子を適切に発光層に輸送すると共に、正孔輸送層から輸送された正孔が一重項励起子生成に関与せず発光層を透過して陰極へ移動することを防止する電子輸送層を上記発光層と陰極電極の間に設け、一重項励起子の生成確率を向上させて発光効率を高めた電界発光素子も開発されている。

【0004】ところで、このような電界発光素子としては、従来、発光層に硫化セレンや硫化亜鉛等の無機系蛍光体を用いた無機系の電界発光素子が一般的であったが、近年、発光層として有機色素を利用した有機電界発光素子が提案されている。

【0005】例えば、特開昭59-194393号に記載された有機電界発光素子は、陽極上に、順次、正孔輸

20※送層、有機色素より成る発光層、陰極を設けて構成され、両電極間に25V以下の低電圧を印加した場合に少なくとも 9×10^{-6} (W/W) に及ぶ電力転換効率（入力に対する出力の比で定義されシステムの駆動電圧の関数）をもって発光するものであった。

【0006】また、特開平2-255789号公報においては上記発光層にナフタレン誘導体を適用することにより、また、特開平2-223188号公報では正孔輸送材料と発光材料の混合物層若しくは電子輸送材料と発光材料の混合物層を適用することにより発光効率や発光輝度などを改善した有機電界発光素子が開示されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】ところで、これ等公報に記載された有機電界発光素子においては、その発光輝度の初期値としてはいずれもほぼ十分な値を示しているが発光輝度の安定性や発光寿命の点で十分な性能を示すものは未だ得られていなかった。

【0008】そして、この原因は上記有機電界発光素子の一部を構成する正孔輸送層の膜厚が本来の正孔輸送機能を発現するために必要な膜厚よりも厚く設定されていることにあった。すなわち、上記正孔輸送層に適用されている従来の材料では、その膜厚を薄く設定するとピンホールを回避することが困難になるため本来の正孔輸送機能を発現するために必要な膜厚より厚く設定せざるを得なかった。従って、その分、正孔輸送層の抵抗値が高くなるため駆動時における上記正孔輸送層からの発熱が避けられなくなる。

【0009】他方、上記正孔輸送層や発光層等の製膜手段としては、通常、蒸着法や湿式法が適用されているため、製膜されたこれ等正孔輸送層や発光層の膜構造はア

(3)

特開平6-116552

3

モルファスである場合がほとんどであった。

【0010】このため、実用に値する輝度を得る程度の印加電圧で生ずる上記正孔輸送層からの発熱に起因して、構成材料である有機化合物が容易に動いてしまい最適な膜構造を維持できなくなると共に上記有機化合物が熱的ダメージを受ける弊害があった。

【0011】そして、これ等のことが原因となって電荷の注入及び輸送効率が低下すると共に抵抗値が増大し、駆動電圧の上昇及びジュール発熱の増大等の問題を引き起こし、発光効率の低下や発光寿命の低下をもたらしていた。

【0012】特に、上記正孔輸送層や発光層等の製膜手段にキャスト法やスピコート法などの湿式製膜法が適用された場合、正孔輸送層を構成する製膜材料にはピンホールを回避するための結着材が混入されているため電気抵抗値が更に高くなり、上記弊害が更に顕著になる問題点があった。

【0013】本発明はこのような問題点に着目してなされたもので、その課題とするところは、低電圧の条件下においても高輝度でかつ長期に亘り安定して発光する有

4

*機電界発光素子を提供することにある。

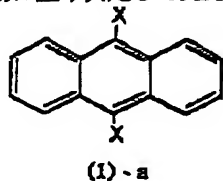
【0014】

【課題を解決するための手段】この様な技術的背景の下、本発明者等が低電圧で高輝度に発光し得る有機色素について鋭意検討した結果、ある特定の2種類の化合物から成る混合物を用いて上記正孔輸送層を構成した場合、この正孔輸送層の膜厚について正孔輸送機能を発現するために必要な最低限の膜厚に設定してもピンホールが生じないことを見出し本発明を完成するに至ったものである。

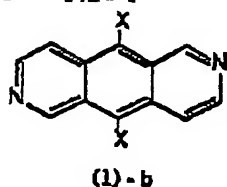
【0015】すなわち請求項1に係る発明は、2つの電極間に、正孔輸送層と有機色素より成る発光層とを備え、又は、正孔輸送層と電子輸送層及びこれ等に挟まれた有機色素より成る発光層とを備える有機機電界発光素子を前提とし、上記正孔輸送層が下記一般式(1)で示されるいずれか一方の化合物と下記一般式(2)で示される化合物との混合物により構成されていることを特徴とするものである。

【0016】

【化3】



(1)-a

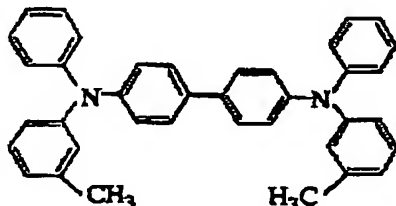


(1)-b

(1)

式中のXは、Cl, Br, CNを表す。

【化4】



(2)

本発明に係る有機機電界発光素子においては、従来と同様に、上記発光層を正孔輸送層と共に2つの電極で挟み、この2つの電極から注入される正孔と電子を正孔輸送層と発光層の界面で結合させて発光層を発光させる。従って、この2つの電極のうち正孔輸送層側に設けられる電極は陽極用電極であり、他方、発光層側に配置される電極は陰極用電極である。

【0017】また、発光層から生じる蛍光を外部へ射出するため、陽極側、陰極側のどちらでもよいが光を取出す側については、基板材料、電極材料、電荷移動材料共に発光波長が透過し得る透明性を必要とする。

【0018】上記基板材料としては、例えば、ソーダライムガラスや珪酸ガラス等のガラス基板、シリコンウエハー若しくはポリカーボネート、アクリル、エポキシ等の合成樹脂基板等が挙げられる。

【0019】また、上記陽極用電極としては正孔を効率※50

※よく注入できるものが好ましく、例えば、 SnO_2 、 In_2O_3 、若しくはITO等の透明電極、あるいは金又はニッケルから成る半透明電極等従来公知の電極材料がいずれも適用可能である。

【0020】また、陰極用電極としては電子を効率よく注入できる金属が好ましく、Mg、Al、Ag、In、Li、Naなどに代表される仕事関数の小さな金属であればいずれも使用可能であり、真空蒸着法やスパッタリング法により30nm以上の膜厚に製膜形成されるものが好ましい。

【0021】一方、正孔輸送層は、電場を与えられた電極間において陽極用電極からの正孔を適切に効率良く発光層へ伝達することができ、かつ、機能発現に必要な最低限の膜厚でもピンホールを生ずることなく製膜可能な低抵抗化合物により構成することができる。

【0022】そして、本発明においては下記一般式

(4)

特開平6-116552

5

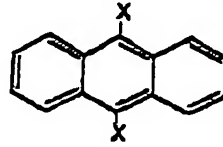
6

(1) で示されるいずれか一方の化合物と下記一般式
(2) で示される化合物との混合物が適用され、好ましくは真空蒸着法等の方法により5~60nmの膜厚に形*

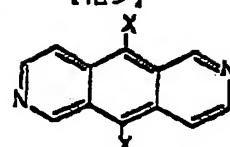
*成される。

【0023】

【化5】



(1)-a

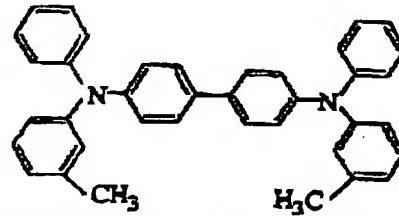


(1)-b

(1)

式中のXは、Cl, Br, CNを表す。

【化6】



(2)

また、上記発光層は可視光域に強い蛍光を示し、かつ、製膜性の良い有機化合物なら任意の材料が適用できる。例えば、ピレン、ペリレン、ペリレン誘導体類、ペリノン誘導体類、アントラセン、金属フタロシアニン類、無金属フタロシアニン類、ポルフィリン類等、従来公知の材料が適用可能であり、真空蒸着法等により3~100nmの膜厚に製膜形成されたものが好ましい。

【0024】また、発光層から陰極用電極に正孔が移動することを防止すると共に陰極用電極から発光層へ電子を適切に注入して一重項励起子の生成確率を向上するため、発光層と陰極用電極の間に電子輸送層を設けることができる。このような電子輸送層としては、電場を与えられた電極間において、陽極からの正孔をブロックし、陰極からの電子を適切に陰極側へ伝達することができる化合物により形成することができる。

【0025】この電子輸送層に適用できる無機化合物としては、P(燐)がドーピングされたn型のアモルファスシリコン薄膜、若しくはCdS(n型)、CdSe(n型)、ZnS(n型)、ZnSe(n型)等の化合物半導体薄膜が例示できる。

【0026】他方、有機化合物としては、例えば、アミノ基又はその誘導体を有するようなトリフェニルメタン、キサンテン、アクリジン、アジン、チアジン、チアゾール、オキサジン、アゾ等の各種染料及び顔料、ペリノン系顔料、ペリレン系顔料、シアニン色素、2,4,7-トリニトロフルオレノン、テトラシアノキノジメタン、テトラシアノエチレンなどが適用できる。

【0027】そして、好ましくは真空蒸着法等の方法により5~70nmの膜厚に形成される。

【0028】

【作用】請求項1に係る発明によれば、上記一般式

(1) で示されるいずれか一方の化合物と上記一般式 *

※(2) で示される化合物との混合物により正孔輸送層が構成されているため、機能発現に必要な最低限の膜厚に設定してもピンホールを生ずることなく正孔輸送層が形成され、かつ、正孔輸送効率を向上させることも可能となる。

【0029】従って、10V前後という極低電圧の条件下でも高輝度でかつ長期に亘り安定して発光する有機電界発光素子を提供することが可能となる。

【0030】

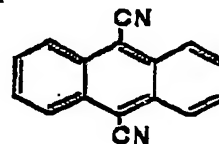
【実施例】以下、本発明を実施例に従って更に詳細に説明する。

【0031】【実施例1】この実施例に係る有機電界発光素子は、図1に示すように松崎真空(株)製の硼珪酸ガラス基板1と、このガラス基板1上に順に形成されたITO膜から成る陽極用透明電極2、正孔輸送層3、発光層4、及び、金属マグネシウムから成る陰極用金属電極6とでその主要部が構成されており、かつ、この素子面積の大きさは0.25cm²(5mm×5mm)に設定されている。

【0032】そして、上記正孔輸送層3は下記一般式(3)で示された化合物と下記一般式(2)で示された化合物との混合物により構成され、かつ、上記発光層4は下記一般式(4)で示された化合物により構成されている。

【0033】

【化7】



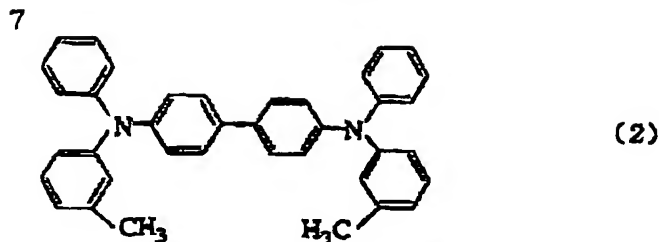
(3)

【化8】

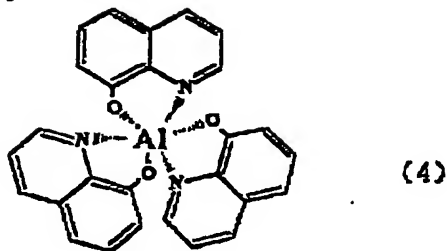
特開平6-116552

(5)

8



【化9】



*蒸着レート：一般式(3)で示された化合物は0.3 nm/sec. 一般式(2)で示された化合物は0.1 nm/sec.

10 膜 膜：50 nm

次に、この図2の真空蒸着装置の真空をブレイクすることなく、同じ真空蒸着装置内でボート加熱法により発光層4を形成した。

【0041】すなわち、溶媒からの再結晶により精製した上記一般式(4)で示された化合物を蒸発源に用い、これを熱電対付き加熱ボード11上に載置して上記正孔輸送層3の場合と同様に膜形成基板10の正孔輸送層3上に発光層4を形成した。

【0042】真空蒸着条件は以下の通りである。

20 【0043】

背 圧： 5.0×10^{-7} torr. 以下

加熱 温度：180～200℃

蒸着レート：0.1 nm/sec. ～1.0 nm/sec.

最後に、この図2の真空蒸着装置の真空をブレイクすることなく、同じ真空蒸着装置内で電子線加熱法により陰極用金属電極6を形成した。

【0044】すなわち、純度99.99%のマグネシウムをBN製電子線加熱蒸着用つば12に載置し、電子銃13により加熱して蒸発させ、膜厚及び蒸発速度検出用水晶振動子17により陰極用金属電極6の膜厚と蒸発速度を測定してシャッター15の開閉率を制御しながら、膜形成基板10の電子輸送層5上に陰極用金属電極6を形成した。尚、図中、18はマスクを示している。

【0045】陰極用金属電極6の真空蒸着条件は以下の通りである。

【0046】

背 圧： 5.0×10^{-7} torr. 以下

フィラメント電流：30～35 mA

40 蒸着レート：0.1 nm/sec. ～1.0 nm/sec.

【実施例2】上記正孔輸送層3の構成材料として上記一般式(2)で示される化合物と下記一般式(5)で示される化合物との混合物を適用したことを除き実施例1に係る有機電界発光素子と略同一である。

【0047】

【化10】

尚、上記陽極用透明電極2を構成するITO膜面内の抵抗値の平均値は $10 \Omega/\text{sq.}$ 、正孔輸送層3の膜厚は50 nm、及び、発光層4の膜厚は70 nmに設定されており、かつ、素子面積は陰極用金属電極6の面積により規定した。

【0034】そして、図1に示すようにこの有機電界発光素子の陽極用透明電極2と陰極用金属電極6の間に1.1 Vの電圧を印加したところ、電流密度 78 mA/cm^2 を示し、570 nmの波長にて輝度 900 cd/m^2 の発光を示した。

【0035】尚、この有機電界発光素子は以下のような方法で製造されている。

【0036】すなわち、まず松崎真空(株)製の硼硅酸ガラス基板1表面のITO膜を15 wt %の塩酸水溶液で所望のパターンにエッチングして陽極用透明電極2を形成し、かつ、純水で洗浄し、次いでエタノールの蒸気洗浄を行い、クリーンオープンで $100^\circ\text{C} \times 10 \text{ Hr}$ の条件で乾燥した。

【0037】次に、上記正孔輸送層3は図2に示す真空蒸着装置を使用し、ボート加熱法により形成した。

【0038】すなわち、予めゾーンメルティング法により精製した上記一般式(3)で示された化合物と一般式(2)で示された化合物を使用し、これを熱電対付き加熱ボード11上に載置し、加熱して蒸発させ、膜厚及び蒸発速度検出用水晶振動子16により正孔輸送層3の膜厚と蒸発速度を測定してシャッター14の開閉率を制御しながらホルダー10aに固定されたガラス基板から成る膜形成基板10のITO膜上に、一般式(3)で示された化合物と一般式(2)で示された化合物との混合物から構成される正孔輸送層3を形成した。

【0039】尚、真空蒸着装置による共蒸着条件は以下の通りである。

【0040】

背 圧： 5.0×10^{-7} torr. 以下

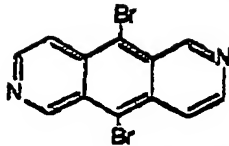
加熱 温度：170～190℃

* 50

(6)

特開平6-116552

10



(5)

そして、図1に示す有機電界発光素子の陽極用透明電極2と陰極用金属電極6の間に9.5Vの電圧を印加したところ、電流密度70mA/cm²を示し、590nmの波長にて輝度930cd/m²の発光を示した。

【0048】【比較例】上記正孔輸送層3の構成材料として上記一般式(2)で示される化合物のみを適用したことを除き実施例1に係る有機電界発光素子と略同一である。

【0049】尚、真空蒸着条件は以下の通りである。

【0050】蒸着レート: 0.3nm/sec.

膜 膜: 60nm

そして、実施例と同様に、図1に示された有機電界発光素子の陽極用透明電極2と陰極用金属電極6の間に14Vの電圧を印加したところ、電流密度42mA/cm²を示すと共に520nmの波長にて輝度500cd/m²の発光を示しており、実施例に係る有機電界発光素子

より劣っていた。

【0051】

【発明の効果】請求項1に係る発明によれば、機能発現に必要な最低限の膜厚に設定してもピンホールを生ずることなく正孔輸送層が形成され、かつ、正孔輸送効率を向上させることも可能となる。

【0052】従って、10V前後という極低電圧の条件下でも高輝度でかつ長期に亘り安定して発光する有機電界発光素子を提供できる効果を有している。

【図面の簡単な説明】

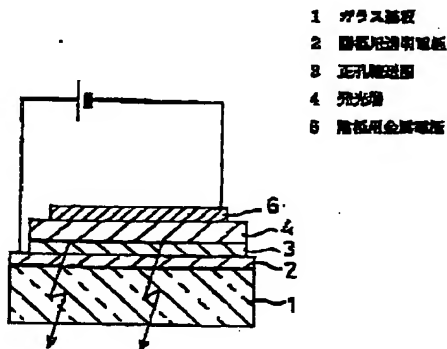
【図1】実施例に係る有機電界発光素子の断面説明図。

【図2】実施例において使用した真空蒸着装置の説明図。

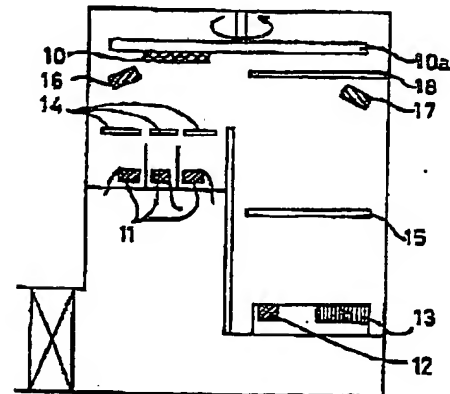
【符号の説明】

- 1 ガラス基板
- 2 陽極用透明電極
- 3 正孔輸送層
- 4 発光層
- 6 陰極用金属電極

【図1】



【図2】



Best Available Copy

④ Int. Cl.

H 01 L 21/82

識別記号

庁内整理番号

7638-5F

⑤ 公開 昭和61年(1986)1月24日

審査請求 有 発明の数 1 (全2頁)

⑥ 発明の名称 集積回路装置

⑦ 特 願 昭60-134042

⑧ 出 願 昭54(1979)3月30日

⑨ 特 願 昭54-36871の分割

⑩ 発 明 者 宮 本 圭 二 小平市上水本町1450番地 株式会社日立製作所武蔵工場内

⑪ 出 願 人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

⑫ 代 理 人 弁理士 小川 勝男 外1名

明 細 書

発明の名称 集積回路装置

特許請求の範囲

1.(a)諸素子の形成された半導体基板と

(b)上記半導体基板上に形成された配線層と

(c)上記配線層の電極部を除く半導体基板の一面を覆う絶縁膜と

(d)上記電極部とパンプ形成位置とを接続する上記絶縁膜上に形成された、一番上の層がハンダに濡れにくい物質からなる層である、少なくとも2層からなる導電層と

(e)上記パンプ形成位置に設けられたパンプとからなることを特徴とする集積回路装置。

2. 上記パンプは、その下に必要に応じたパンプ下地層を持つことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の集積回路装置。

発明の詳細な説明

本発明は集積回路装置に関する。ここでは特に集積回路装置等の基板上の所望とする任意の位置にはんだパンプ電極を形成した集積回路装置につ

いて説明する。

はんだパンプ電極(通称CCB電極等)の形成された装置としては、通常、配線完了後のウエハにさらに SiO_2 、 Si_3N_4 あるいはポリイミド系ポリマー等からなる絶縁性の保護膜を形成し、所望のパンプ形成位置における上記保護膜に穴あけを施し、上記穴あけ部に適宜のパンプ下地膜を介してハンダパンプを形成した集積回路装置が作られていた。

しかし、上述の如き従来の装置においては、パンプ位置を基板上の任意の位置に形成するために多層配線構造とせねばならず、それだけ多くの工数を要する欠点があった。

尚、保護膜の穴あけ部に適宜のパンプ下地膜を介してハンダパンプを形成した集積回路装置については、特開昭54-113246号に記載されている。

本発明は、配線層上の電極部に導通するはんだパンプ電極を、基板上の任意の位置に容易に形成することができる新鋭な集積回路装置などを提供

する目的でなされたものである。

本発明の一実施例の概要は配線層の電極部上の保護膜に穴あけを施した後、全面に例えばTiとCu等からなるメッキ下地層を形成し、その上に基板上の所望のパンプ形成位置と、前記配線層の電極部とを結ぶようにパターン形成されたCrメッキ層を設け、次いで適宜のはんだ下地層、例えばNi膜を介して上記Crメッキ層に接続してはんだパンプを形成し、最後に上記Crメッキ層およびはんだパンプをマスクとして残余のメッキ下地層をエッチング除去することを特徴とするものである。

第1図(a)乃至(e)は本発明の一実施態様を示す工程毎の図である。

まず図(a)の如く、基板1上に形成された配線層2の電極部上における保護膜3に穴あけを施す。

次に図(b)の如くTi膜4およびCu膜5の二層からなるメッキ下地層を基板1上の全面に形成する。

次いで図(c)の如く、基板1上の所望とする任意のパンプ形成位置と前記配線層2の電極部上とを結

ぶようにパターン形成されたCrメッキ層6を設ける。このためには、Cr/Cu/Tiの重ね膜を形成後、Crをホトエッチングでパターンニングすればよい。

次に図(d)の如く、ホトレジストマスクを用いてパンプ形成位置においてCrメッキ層6に接続するはんだパンプ7を形成する。ここで、上記はんだパンプは、例えばNi等からなるパンプ下地層8を介して前記メッキ下地層上に形成される。

最後に図(e)の如く、Crメッキ層6およびはんだパンプ7をマスクとしてメッキ下地層、即ちCu膜5およびTi膜4を選択的にエッチング除去する。

上述の如き本発明の一実施態様によれば、数回のメッキ処理およびエッチングによる導電層により基板1上の任意の位置にはんだパンプを設けることができ、半導体装置の小型化、高密度化を容易にすることができる。

また、最上面に形成されたCrメッキ層6ははんだに濡れないため、はんだパンプが基板1上に濡れ広がることがない。しかも、パンプを基板1に分

致して任意の位置形成しうるため、ボンディングの際の熱による熱疲労等に対する寿命をのばすことができる。

図面の簡単な説明

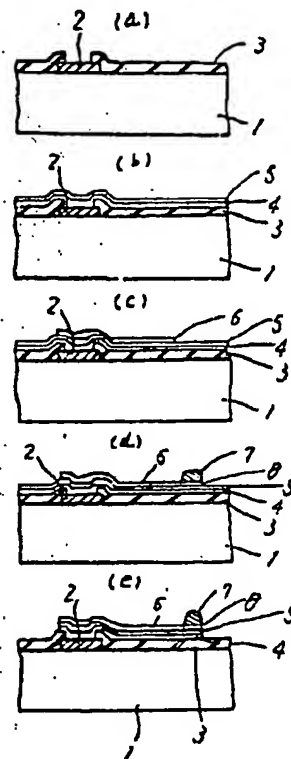
第1図(a)乃至(e)は本発明の一実施態様を示す工程毎の集積回路基板の断面図である。

1…基板、2…配線層、3…保護膜、4…Ti膜、5…Cu膜、6…Crメッキ層、7…パンプ、8…パンプ下地層(Ni)。

代理人 弁理士 小川 勝 男



第 1 図



THIS PAGE BLANK (USPTO)